Über eine neue Klasse von Chinolinfarbstoffen.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Josef Ibele

aus Bodnegg in Württemberg.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Über eine neue Klasse von Chinolinfarbstoffen.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Josef Ibele

aus Bodnegg in Württemberg.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0183

Dem Andenken
des Geheimen Kommerzienrates Herrn M. von Duttenhofer
in Dankbarkeit gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Dr. E. Besthorn, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil 9
Experimenteller Teil 21
Chinaldinsäure 21
Farbstoff aus Chinaldinsäure mittels Essigsäureanhydrid und Eigenschaften desselben 22
Verhalten des Farbstoffes gegen Bromwasserstoffsäure 23
Verhalten des Farbstoffes gegen konzentrierte Schwefelsäure . . 24
Farbstoff aus Chinaldinsäure mittels Benzoësäureanhydrid . . . 26
Quantitative Bestimmung der bei der Farbstoffbildung abgespaltenen Kohlensäure 26
Farbstoff aus γ-Phenylchinaldinsäure 27
Chinaldinsäurechlorid 28
Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin 28
Anhang 30
Nitrierung der Chinaldinsäure 30

Theoretischer Teil.

Von den Chinolinfarbstoffen sind die Cyanine die am längsten bekannten und gehören dieselben zu den ältesten künstlichen Farbstoffen überhaupt. Wie der Name besagt, sind es meist blaue Farbstoffe, die durch Einwirkung von Alkali auf ein äquimolekulares Gemisch von Chinolin- und Lepidin- oder Chinaldinalkyliodid entstehen. Obwohl bereits im Jahre 1856 von Williams[1]) entdeckt, blieb ihre Konstitution bis in die neueste Zeit ein Rätsel und haben auch die neueren Arbeiten von Miethe und Boock[2]) dieselbe noch nicht endgültig aufzuklären vermocht.

Durch Übertragung der Doebner'schen[3]) Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen auf Steinkohlenteerchinolin, d. i. durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Steinkohlenteerchinolin bei Gegenwart von Chlorzink gelangten Jacobsen und Reimer[4]) im Jahre 1882 zu dem Chinolinrot.

Nach A. W. Hofmann[5]) gibt es zwei Farbstoffe dieser Klasse, von denen der eine durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Chinolin und Chinaldin, der andere auf ein solches von Isochinolin und Chinaldin entsteht.

Gelbe, im Gegensatz zu den vorhergehenden lichtechte, sehr beständige Chinolinfarbstoffe sind die Phtalone, deren erster Repräs-

1) Chem. News 2, 219.

2) B. 37, 2008 u. 2821.

3) B. 15, 234.

4) B. 16, 1082. D.R.P. 23962 v. 16. Dezember 1882 und 23188 v. 4. November 1882.

5) B. 20, 94.

sentant ebenfalls von Jacobsen und Reimer[1]) gleichzeitig mit dem Chinolinrot durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin bzw. Steinkohlenteerchinolin bei Gegenwart von Chlorzink erhalten wurde.

Merkwürdig ist die im Jahre 1881 von Ch. Rudolph beobachtete und von Otto Fischer[2]) aufgeklärte Bildung eines Chinolinderivates, des sogenannten Flavanilins, beim Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 260—270°. Das Flavanilin, selbst eine farblose starke Base, bildet mit Säuren gelbe Farbstoffe.

Eine neue, ebenfalls von Chinolin sich ableitende Klasse von Farbstoffen, die sich durch auffallende Unbeständigkeit gegen Sonnenlicht und Oxydationsmittel auszeichnen, erschlossen Besthorn und Teglé[3]) gelegentlich ihrer Synthesen von Phenolchinolinen aus Phenolchinolin-α-carbonsäuren. Dieselben erhitzten γ-p-Oxyphenylchinaldinsäure mit Essigsäureanhydrid, offenbar um eine glatte Kohlensäureabspaltung zu bewerkstelligen und zu dem entsprechenden Phenolchinolin zu gelangen, erhielten aber einen schönen roten Farbstoff. Versuche mit anderen Chinolin-α-carbonsäuren ergaben, dafs die Reaktion allgemein gültig ist für Säuren dieser Klasse, während sie bei der Cinchoninsäure versagt. Auch Picolinsäure gibt, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, keine Farbreaktion. Von den Säureanhydriden sind nur die der organischen Monocarbonsäuren brauchbar. Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid liefern keine Farbstoffe. Bei höher schmelzenden Säuren verwendet man mit Vorteil Benzoësäureanhydrid. Die Besthorn'sche Reaktion ist eine sehr empfindliche und kann sie neben der Skraup'schen[4]) zur Erkennung minimaler Spuren einer Chinolin-α-carbonsäure dienen. Eine Aufklärung des Prozesses soll im folgenden an der Chinaldinsäure als dem einfachsten Repräsentanten der Chinolin-α-carbonsäuren versucht werden.

Die Chinaldinsäure wurde nach dem schönen Verfahren von Königs[5]) dargestellt durch Kondensation von Chinaldin mit Formaldehyd und Oxydation der gebildeten Methylolverbindung mit konzentrierter Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur. Die Ausbeute ist entgegen der Angabe H. Meyers[6]), der die Oxydation allerdings

1) B. 16, 2604.
2) B. 15, 1500.
3) B. 27, 907.
4) M. 7, 210.
5) B. 32, 229.
6) M. 1198.

unter Kochen am Rückflufskühler vornimmt, eine sehr befriedigende. Aus 40 g Chinaldin wurden 30—33 g Säure erhalten.

Zur Darstellung des Farbstoffes erhitzt man Chinaldinsäure mit der zweieinhalbfachen Menge Essigsäureanhydrid im Ölbade auf 140°. Die Säure geht rasch in Lösung und letztere nimmt allmählich tiefrote Färbung an, während Kohlensäure entweicht. Die Reaktionsmasse scheidet beim Erkalten oder Eingiefsen in kaltes Wasser feine rote Nadeln ab, die aus Benzol oder Alkohol umkristallisiert, prächtigen Metallglanz zeigen.

Die Lösungen des Farbstoffs sind ausgezeichnet durch wunderbare Fluorescenz und grofse Unbeständigkeit gegen Sonnenlicht. Eine kalt gesättigte Lösung des Farbstoffs in Benzol wird im direkten Sonnenlicht binnen weniger Minuten vollständig farblos. Im Spektralapparat zeigt die stark verdünnte benzolische Lösung zwei Absorptionsstreifen, den einen im Grün, den andern im Gelb.

Seiner chemischen Natur nach hat der Farbstoff schwach basische Eigenschaften: er gibt mit starken Mineralsäuren (aufser Salpetersäure) gelbe Salze, die jedoch auf Zusatz schon von wenig Wasser dissoziieren. Durch fünfstündiges Kochen mit Bromwasserstoffsäure wird er in Chinolin und Chinaldinsäure gespalten.

Gegen Oxydationsmittel ist der Farbstoff sehr unbeständig. Von konzentrierter Salpetersäure wird er schon in der Kältemischung zerstört. Beim Übergiefsen des Farbstoffes mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Geruch nach schwefliger Säure auf und nach vierstündigem Erwärmen im Wasserbade ist Spaltung in Chinaldinsäure und Carbostyril eingetreten.

Gegen Reduktionsmittel ist die Verbindung ziemlich beständig.

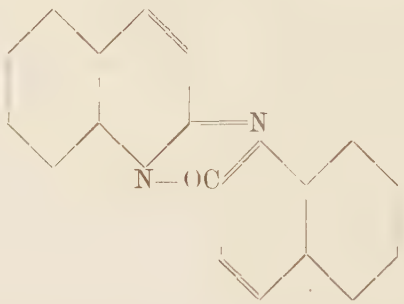
Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{19}H_{12}N_2O$. Demnach entsteht der Farbstoff aus zwei Molekülen Chinaldinsäure unter Austritt eines Moleküls Kohlensäure und eines Moleküls Wasser. Damit stimmt auch die Molekulargewichtsbestimmung überein, sowie die quantitative Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure. Dafs das Essigsäureanhydrid an der Farbstoffmolekel nicht teilnimmt, geht daraus hervor, dafs Erhitzen der Chinaldinsäure mit Benzoësäureanhydrid zu demselben Farbstoff führt und aus einer später zu besprechenden Darstellungsmethode desselben Farbstoffes ohne Anwendung von Säureanhydriden.

Man könnte vermuten, dafs in dem Farbstoff ein Bichinolylketon vorliege. Eine solche Konstitution wäre jedoch nicht imstande, den Farbstoffcharakter der Verbindung zu erklären. Auch müfste man

von einem Körper von dieser Zusammensetzung stärker basische Eigenschaften verlangen. Eine Ketongruppe konnte mit den üblichen Reagentien, wie mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin nicht nachgewiesen werden.

Zum Vergleiche wurde versucht, das α-α-Bichinolylketon darzustellen. Trockene Destillation von chinaldinsaurem Calcium führte jedoch zu dem von Japp und Graham[1]) im Jahre 1881 durch Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid und von O. Fischer[2]) einige Jahre später durch trockene Destillation von o-Chinolinsulfosäure dargestellten 2—7-Bichinolyl.

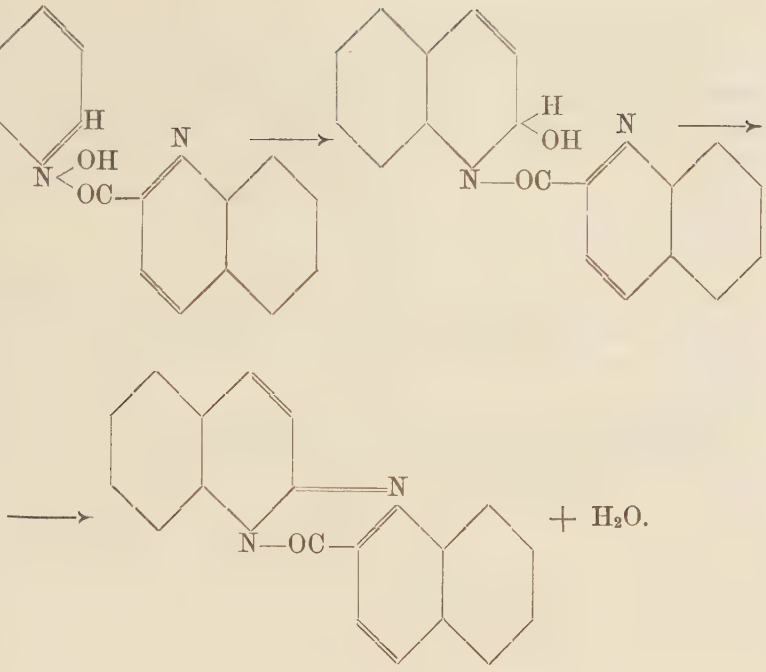
Die schwache Basizität der Verbindung scheint vielmehr für Fünfwertigkeit des einen Stickstoffs in der Farbstoffmolekel zu sprechen. Andererseits macht es die Spaltung des Farbstoffes durch konzentrierte Schwefelsäure in Carbostyril und Chinaldinsäure sehr wahrscheinlich, daſs das α-Kohlenstoffatom mit dem zweiten Chinolinkern durch Doppelbindung verknüpft ist. Der eine Chinolinring liegt also höchst wahrscheinlich in chinoïder Form vor. Ist dies aber der Fall, so wird der Säurerest an den sekundären Stickstoff des chinoïden Chinolinkerns gebunden sein, während das α-Kohlenstoffatom mit dem Stickstoff des Chinaldinsäurerestes zusammentritt:



Demnach kann man sich die Farbstoffbildung aus Chinaldinsäure und Essigsäureanhydrid so vorstellen, daſs ein Molekül Chinaldinsäure sich mit einem Molekül — durch Abspaltung von Kohlensäure aus Chinaldinsäure entstandenem — Chinolin zu chinaldinsaurem Chinolin vereinigt, und daſs dann aus diesem durch Wasserabspaltung der Farbstoff gebildet wird nach der Formel:

---

1) Soc. 39, 174.
2) B. 17, 1899.



Einigermafsen gewagt bei obiger Farbstofformel erscheint die Annahme, dafs der Stickstoff mit allen fünf Valenzen an Kohlenstoff gebunden sein soll. Bekanntlich hat sich Lachmann[1]) vergeblich bemüht, den Pentaäthylstickstoff, eine Verbindung, in der alle fünf Stickstoffvalenzen mit Kohlenstoff verbunden wären, darzustellen. Die Farbstofformel nimmt jedoch den Stickstoff an zwei Kohlenstoffe durch Doppelbindung gebunden an und dürfte schon deswegen nicht mit dem Pentaäthylstickstoff zu vergleichen sein.

Vielmehr steht die Fünfwertigkeit fraglichen Stickstoffatoms in sehr gutem Einklang mit der Lachmann'schen[2]) Regel über den fünfwertigen Stickstoff. Auf Grund der Tatsache, dafs es kein fünfwertiges Stickstoffatom gibt, bei dem alle fünf Radikale von gleichem chemischen Charakter sind, stellt Lachmann den Satz auf: „Es scheint unbedingt notwendig, dafs zur Erlangung der Fünfwertigkeit ein Stickstoffatom sich mit ein oder zwei Radikalen verbinden können mufs, welche von chemisch entgegengesetztem Charakter sind, wie

1) Americ. Chem. Journ. 18, 372.
2) B. 33, 1035.

die übrigbleibenden". Bei einem Vergleiche über die Beständigkeit der Verbindungen mit fünfwertigem Stickstoff kommt Lachmann zu dem zweiten Satz: „Ist zwar chemischer Gegensatz der anhaftenden Radikale die mafsgebende Bedingung der Fünfwertigkeit, so mufs sich dieser Gegensatz zwischen engen Grenzen bewegen. Bei zu starkem wie auch bei zu geringem Gegensatz tritt Übergang des fünfwertigen in den dreiwertigen Zustand ein."

So wird Tetramethylammoniumhydroxyd schon bei Wasserbadtemperatur in dreiwertiges Trimethylamin und Methylalkohol gespalten.

Das stärker negative Jod erteilt dem fünfwertigen Stickstoff viel gröfsere Beständigkeit. Tetramethylammoniumiodid wird erst bei 360° gespalten.

Die salpetrigsauren Salze der sekundären Fettbasen verlieren sehr leicht Wasser unter Bildung von Nitrosaminen:

$$(CH_3)_2\overset{V}{N}\begin{matrix}H\\-H\\NO_2\end{matrix} = (CH_3)_2\overset{III}{N}.NO + H_2O$$

Das Radikal der salpetrigen Säure NO_2 überschreitet eben die Grenze des nötigen Gegensatzes.

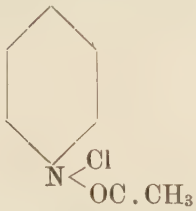
Im Falle der Farbstofformel befindet sich das fünfwertige Stickstoffatom in dem Chinaldinsäurerest, während dessen vierte und fünfte Valenz durch den basischen Chinolonrest gebunden werden. Auch ist die zweite Bedingung Lachmanns, dafs der Gegensatz der anhaftenden Radikale weder zu grofs noch zu klein sein dürfe, dadurch erfüllt, dafs der Säurerest acylierend auf den Imidstickstoff wirkt und dadurch die saure Gruppe so gut wie vollständig abgestumpft wird, während der chinoïde Chinolinring schwach basische Eigenschaften beibehält.

Eine Stütze erhält die aufgestellte Formel durch folgende Bildungsweise des Farbstoffs:

Läfst man ein Molekül Chinaldinsäurechlorid auf zwei Moleküle Chinolin in benzolischer Lösung einwirken, so tritt momentan Bildung desselben Farbstoffes ein. Daneben entsteht salzsaures Chinolin. Es treten also ein Molekül Chinaldinsäurechlorid und ein Molekül Chinolin unter Chlorwasserstoffabspaltung zur Farbstoffmolekel zusammen.

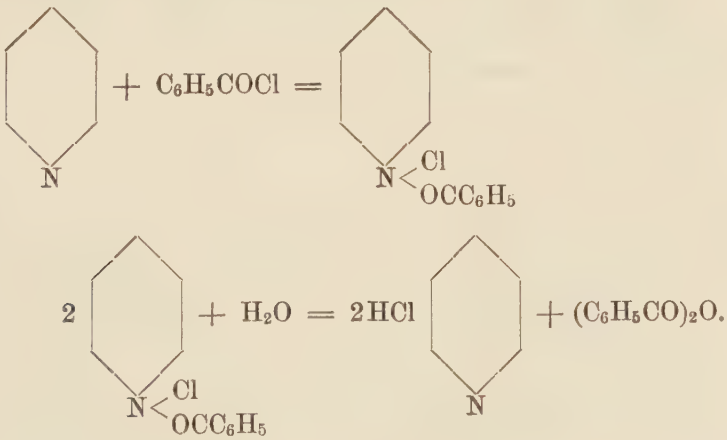
Die ersten Untersuchungen über die Einwirkung von Säurechloriden auf tertiäre Basen datieren aus dem Jahre 1886 und wurden

von Dennstedt und Zimmermann[1]) ausgeführt. Dieselben liefsen Acetylchlorid auf Pyridin in verdünnter ätherischer Lösung einwirken und wollen so zu einem isolierbaren, im Vakuum sehr wohl beständigen Additionsprodukt von der Formel:



gelangt sein.

Minuni[2]) erklärt die von ihm aufgefundene Darstellungsmethode von Benzoësäureanhydrid durch Einwirkung von Soda auf Benzoylchlorid und Pyridin ebenfalls durch intermediäre Bildung von Benzoylpyridinchlorid im Sinne folgender Gleichung:

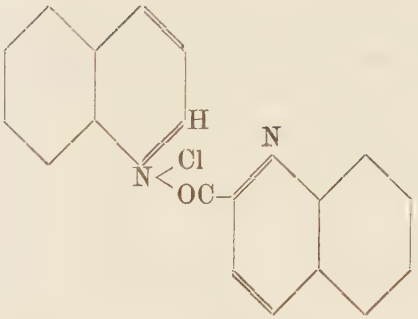


Auch Einhorn[3]) nimmt bei seiner Benzoylierung von Alkoholen und Phenolen mittels Benzoylchlorid in Pyridinlösung Benzoylpyridinchlorid als Zwischenprodukt an.

Darnach ist anzunehmen, dafs aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin primär ein Additionsprodukt entsteht von folgender Zusammensetzung:

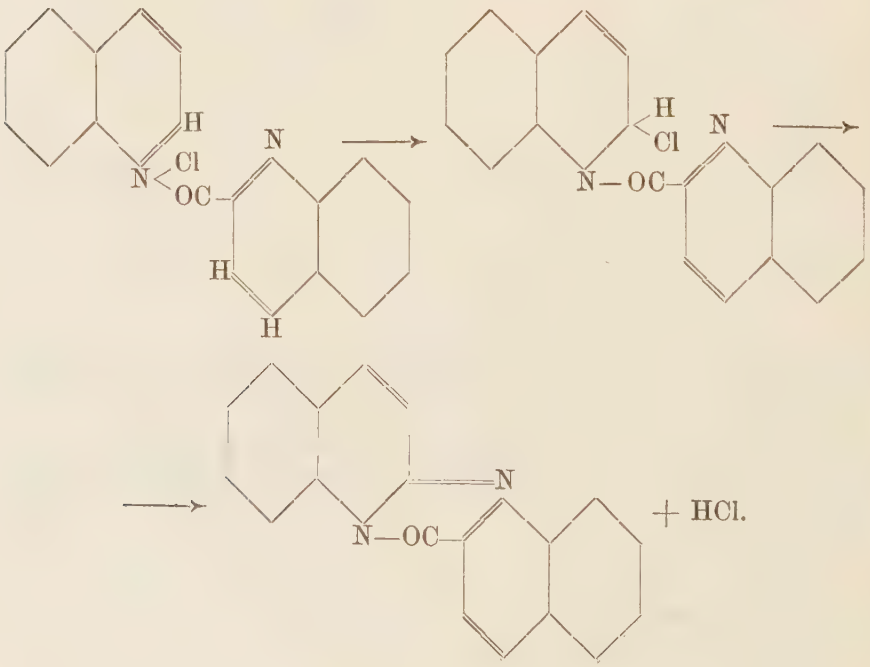
---

1) B. 19, 175.
2) Gaz. chim. 22, II, 213.
3) Ann. 301, 95.

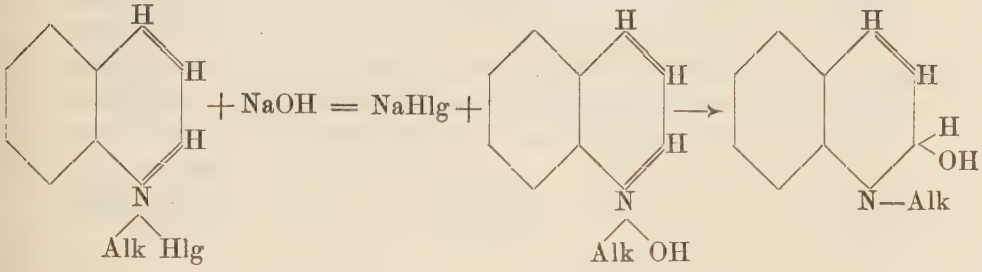


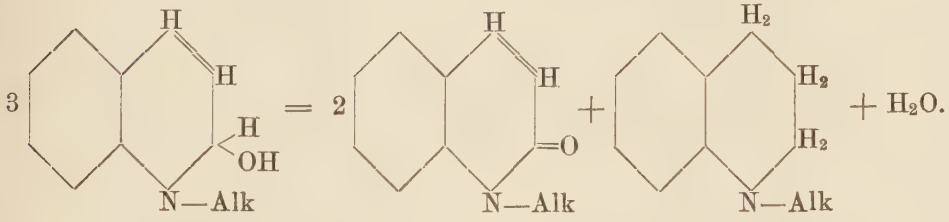
Diese jedenfalls sehr unbeständige Verbindung spaltet Chlorwasserstoff ab. Zur Entscheidung der Frage, welches Wasserstoffatom sich an der Chlorwasserstoffbildung beteiligt, wurden substituierte Chinoline mit Chinaldinsäurechlorid in Reaktion gebracht. Dabei ergab sich, dafs α-substituierte Chinoline keine Farbstoffe liefern. Chinaldin reagiert mit Chinaldinsäurechlorid nicht unter Farbstoffbildung.

Damit ist bewiesen, dafs der an sich leicht bewegliche Wasserstoff in α-Stellung mit dem benachbarten Chlor als Chlorwasserstoff austritt nach der Gleichung:



Umlagerung des Chinolins in die chinoïde Form, wie sie oben angenommen wird, ist schon des öfteren beobachtet worden. H. Decker[1]) hat nachgewiesen, dafs die dem Additionsprodukt von Chinaldinsäurechlorid und Chinolin analogen Halogenalkylchinoline, mit Alkali behandelt, Chinoline liefern neben hydrierten Chinolinen:





Nun hat aber Wedekind[2]) auf Grund seiner Untersuchungen über die Additionsgrenzen tertiärer Amine den Satz aufgestellt, dafs zwei negative Radikale, von denen das eine ein starkes Säureradikal ist, nicht in normaler Weise an tertiäre Amine addiert werden können.

Nach Wedekind entstehen bei Einwirkung von Säurechloriden auf tertiäre Basen immer die salzsauren Salze der betreffenden Basen.

Die Säurechloride, die ein leicht abspaltbares Wasserstoffatom besitzen, bilden dabei unter Abspaltung von Wasserstoff aus der eigenen Molekel Kondensationsprodukte — Wedekind nennt sie Ausweichprodukte —, die übrigen unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit Säureanhydride im Sinne der Schotten-Baumann'schen Reaktion.

Wedekind erklärt die Bildung von Benzoësäureanhydrid bei Einwirkung von Soda auf Benzoylchlorid und Pyridin im Sinne folgender Gleichungen:

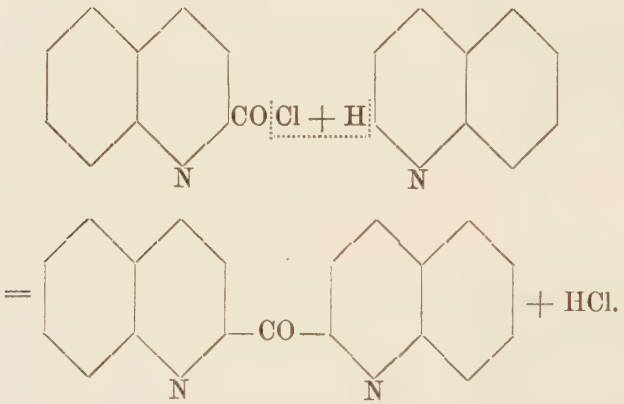
---

1) B. 36, 2568.

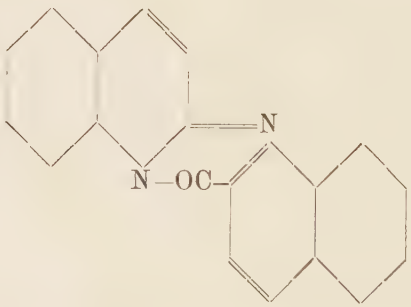
2) Ann. 318, 102; 323, 257.

1. $C_6H_5COCl + H_2O = C_6H_5COOH + HCl$.
2. $C_6H_5COOH + HCl + 2\,C_5H_5N = C_5H_5N\,.\,C_6H_5COOH + C_5H_5N\,.\,HCl$.
3. $C_5H_5N\,.\,C_6H_5COOH + ClOCC_6H_5 = C_6H_5CO\,.\,O\,.\,COC_6H_5 + C_5N_5N\,.\,HCl$.

Die Bildung des salzsauren Chinolins sowie des Farbstoffs als Ausweichprodukt scheint Wedekinds Theorie nur zu bestätigen. Selbstverständlich kann das Chinaldinsäurechlorid den zur Chlorwasserstoffbildung nötigen Wasserstoff nicht seiner eigenen Molekel entnehmen; diesen liefert ein zweites Molekül Chinolin, das in seiner α-Stellung ein leicht bewegliches Wasserstoffatom besitzt. Man kommt so durch einfache Kondensation von Chinaldinsäurechlorid und Chinolin unter Chlorwasserstoffaustritt ohne Annahme einer Anlagerung des Säurechlorids an den Chinolinstickstoff zu der bereits oben erwähnten Ketonformel:



Dieselbe ist jedoch aus den oben angeführten Gründen nicht haltbar, während die Formel:



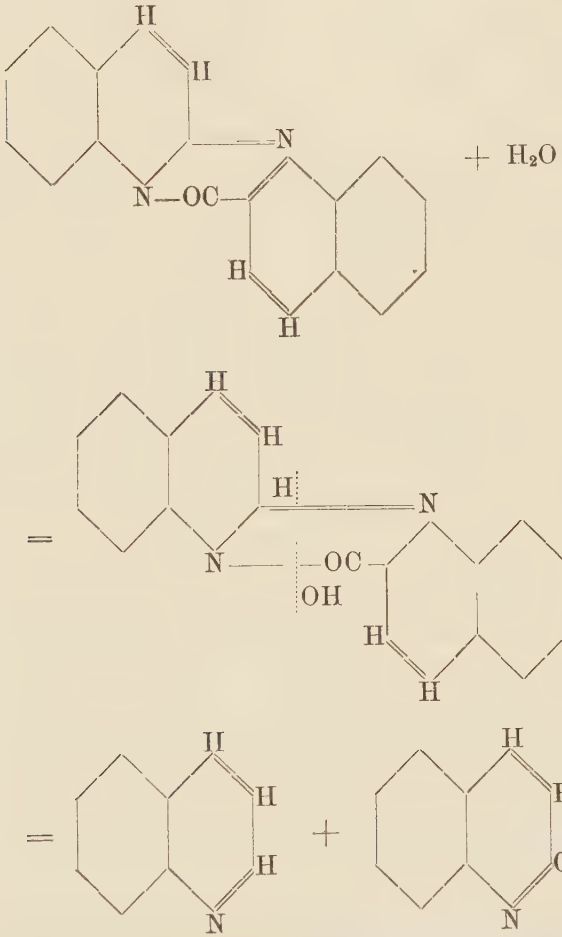
sehr wohl geeignet ist, das Verhalten des Farbstoffs zu erklären.

Der Farbstoffcharakter der Verbindung findet seine Erklärung in der chinoïden Struktur des einen Chinolinkernes.

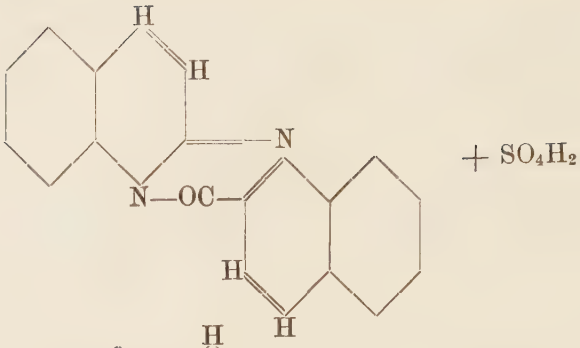
Ohne weiteres einleuchtend ist die schwache Basizität eines Körpers von dieser Konstitution.

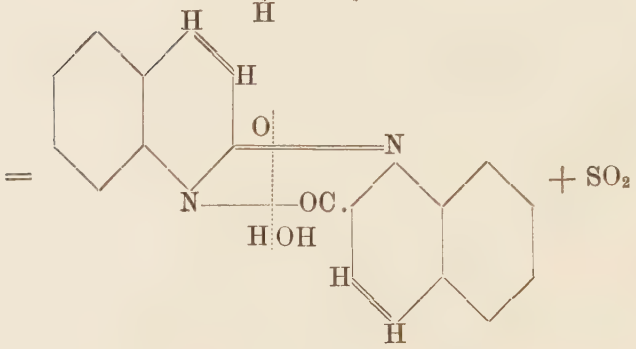
Die Unbeständigkeit einer solchen Verbindung ist in der eigentümlichen Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung begründet.

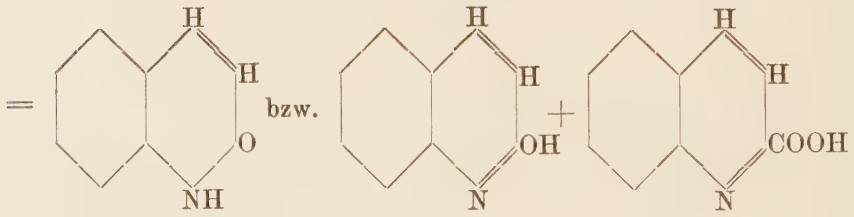
Die Spaltung mit Bromwasserstoffsäure verläuft nach dem Schema:



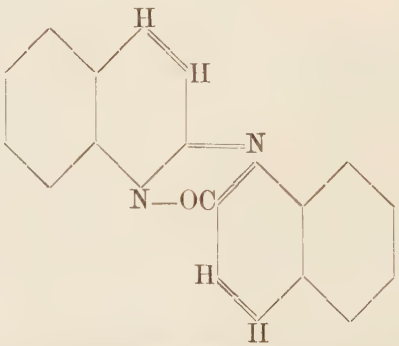
Ebenso ungezwungen findet die Oxydation mittels konzentrierter Schwefelsäure ihren Ausdruck in der Gleichung:







Die Formel:



veranschaulicht also das Verhalten des Farbstoffs in ganz befriedigender Weise. Da ihr ein theoretisches Hindernis kaum im Wege steht, dürfte sie als das wahrscheinlichste Symbol für die Konstitution des Farbstoffs zu betrachten sein, soweit das vorliegende experimentelle Material überhaupt einen Schluſs auf dessen Zusammensetzung erlaubt.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Chinaldinsäure.

(Nach Koenigs.[1])

20 g Chinaldin werden mit 30 g 40prozentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohre in kochendem Wasserbade 40 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich der Röhreninhalt in zwei Schichten geschieden: ein zähflüssiges, rotbraunes Öl, über dem formaldehydhaltiges Wasser lagert. Zur Entfernung unverändert gebliebenen Chinaldins wird mit Wasserdampf destilliert. Der Destillationsrückstand wird durch Abdampfen auf dem Wasserbade vollständig von Wasser befreit. Es bleiben ca. 31 g dunkel gefärbtes Öl zurück.

Dieses Öl wird in zwei Portionen mit je 225 ccm reiner Salpetersäure in geräumigem Rundkolben oxydiert. Zur Einleitung der Reaktion wird gelinde erwärmt. Nach der ziemlich heftigen Reaktion wird noch zehn Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Ammoniak nur mehr eine schwache Trübung gibt. Die überschüssige Salpetersäure wird auf dem Wasserbade abgedampft. Zur Reinigung wird der dunkelgelbe Rückstand in heifsem Wasser gelöst und die durch Filtrieren von wenig gelben Flocken befreite Lösung bis zu beginnender Kristallisation eingedampft und mit dem gleichen Volumen reiner Salpetersäure versetzt. Dabei scheidet sich das salpetersaure Salz der Chinaldinsäure fast rein weifs ab. Das salpetersaure Salz wird in wässerigem Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und zur Trockene verdampft. Das Ammoniaksalz wird mit Wasser aufgenommen und durch vorsichtiges[2]) Fällen mit Bleiacetatlösung in

1) B. 32, 229.

2) Bei einem Überschufs von Bleiacetat geht das Bleisalz wieder in Lösung.

das Bleisalz übergeführt. Dieses wird scharf abgesaugt, gut gewaschen und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Vom Schwefelblei wird abfiltriert und solange gewaschen, bis das Wasser mit Eisenvitriollösung keine Rotfärbung[1]) mehr gibt. Das Filtrat wird eingedampft und so an roher Säure 18 g gewonnen. Dieselbe wird aus Wasser unter Behandlung mit Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute an reiner auf dem Wasserbade getrockneter Säure 16 g.

Darstellung des Farbstoffs aus Chinaldinsäure mittels Essigsäureanhydrid und Eigenschaften desselben.[2])

10 g Chinaldinsäure werden mit 25 g Essigsäureanhydrid im Ölbade auf 140—150° erhitzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Das Reaktionsgemisch färbt sich rasch dunkelrot und nach einer halben Stunde ist die Kohlensäureentwicklung beendet, worauf in Wasser gegossen wird. Dabei scheiden sich feine rote Nädelchen aus. Nachdem das Essigsäureanhydrid mit Soda zersetzt ist, wird abfiltriert, gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute an rohem Farbstoff 8,6 g. Beim Trocknen auf dem Wasserbade verliert derselbe an Gewicht und nimmt dunklere Farbe an.

Der Farbstoff ist kaum löslich in Äther, leichter in Benzol, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform. Die Lösungen in Alkohol und Eisessig sind goldgelb gefärbt und zeigen im auffallenden Lichte grünlichgelbe Fluorescenz. Die Benzollösung hat eine rote Farbe und fluoresciert in prachtvoll scharlachrotem Tone. Im Spektralapparate zeigt die verdünnte Benzollösung zwei Absorptionsstreifen, den einen im Gelb, den andern im Grün. Das Maximum der Absorption liegt bei Wellenlänge 568 und 524. Auffallend ist die grofse Lichtempfindlichkeit der Lösungen. Die stark verdünnte benzolische Lösung wird in direktem Sonnenlichte innerhalb weniger Minuten farblos.

Aus Eisessig kristallisiert der Farbstoff in feinen roten Nadeln. Aus absolutem Alkohol erhält man an beiden Enden spitz zulaufende, stark dichroïtische Prismen von goldgelber Oberflächenfarbe mit paralleler Auslöschung.

Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen. Die Verbindung schmilzt sehr unscharf bei ca. 236°, beginnt aber schon wenig über 200° zu sintern.

1) Skraup'sche Reaktion auf Pyridin- und Chinolin-α-carbonsäuren M. 7, 210.
2) cfr. B. 37. 1236.

Die Verbrennung des zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisierten und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Farbstoffes ergab folgende Zahlen:

1. 0,2414 g Substanz gaben 0,7071 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.
2. 0,2056 g „ „ 0,6008 g CO_2 „ 0,0825 g H_2O.
3. 0,1964 g „ „ 0,5790 g CO_2 „ 0,0787 g H_2O.
4. 0,2307 g „ „ 0,6808 g CO_2 „ 0,0930 g H_2O.
5. 0,1964 g „ „ 17,6 ccm N (17°; 722 mm).
6. 0,2113 g „ „ 19,2 ccm N (18°; 716,5 mm).
7. 0,2152 g „ „ 20,0 ccm N (12°; 693 mm).
8. 0,2368 g „ „ 22,0 ccm N (13°; 697 mm).

Berechnet für $C_{19}H_{12}N_2O$:		Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
C	80,28	79,89 %	79,70 %	80,49 %	80,48 %
H	4,22	4,48 %	4,46 %	4,45 %	4,48 %
		5.	6.	7.	8.
N	9,85	9,87 %	9,86 %	10,05 %	10,06 %

Zu den Analysen 3 und 4, 7 und 8 wurde die Substanz unter Ausschlufs des Sonnenlichts umkristallisiert.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Beckmannschen Gefrierpunktsmethode mit Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt. Es bewirkten

1. 0,1094 g Farbstoff in 51,63 g Eisessig eine Erniedrigung von 0,030°
2. 0,0904 g „ „ 48,14 g „ „ „ „ 0,027°
3. 0,1279 g „ „ 48,14 g „ „ „ „ 0,037°

M = 275, 279, 280; Ber. 284.

Der neue Körper hat nur schwach basische Eigenschaften: er gibt mit starken Mineralsäuren (aufser Salpetersäure) gelbe Salze, die auf Zusatz schon von wenig Wasser dissociieren. Salpetersäure zerstört den Farbstoff. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er unter Entwickelung von schwefliger Säure in Carbostyril und Chinaldinsäure gespalten.

Gegen Reduktionsmittel ist die Verbindung verhältnismäfsig sehr beständig. Der Leukokörper, wie er den meisten Farbstoffen entspricht, scheint nicht zu existieren.

Verhalten des Farbstoffs gegen Bromwasserstoffsäure.

0,5 g Farbstoff wurden mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure vom sp. Gewicht 1,46 sechs Stunden lang gekocht. Das anfangs aus-

geschiedene gelbe bromwasserstoffsaure Salz des Farbstoffs geht bei längerem Kochen mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Dann wurde zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat unter Kühlung mit festem Ätznatron versetzt und einige Male ausgeäthert. Der Äther läfst beim Verdampfen ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das sich durch seinen Geruch als Chinolin zu erkennen gibt. Dasselbe wurde in das Platinsalz verwandelt; ebenso wurde auch aus reinem Chinolin das Platinsalz dargestellt. Beide Salze schmelzen gleichzeitig gegen 230°.

Bei der Analyse des bei 108° getrockneten Salzes gaben 0,1972 g Substanz 0,0572 g Platin.

$(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4$ Ber.: Pt 29,19 %
Gef.: 29,01 %

Die oben erwähnte ausgeätherte alkalische Lösung wurde mit Salpetersäure gerade angesäuert und mit überschüssigem Ammoniak zur Trockene eingedampft. Der Salzrückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung sorgfältig mit Bleiacetat gefällt. Das ausgeschiedene Bleisalz wird abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 156° unter Zersetzung, geben mit Essigsäureanhydrid den roten Farbstoff und ihre wässerige Lösung zeigt mit Eisenvitriol Rotfärbung. Eine Mischprobe mit reiner Chinaldinsäure schmolz ebenfalls bei 156°. Somit wird der Farbstoff durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure in Chinolin und Chinaldinsäure gespalten und entstehen dabei beide Körper in ziemlich beträchtlicher Menge; andere Spaltungsprodukte wurden keine beobachtet.

Verhalten des Farbstoffs gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Zu 2 g Farbstoff wurden 8 ccm konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Es trat schon in der Kälte Geruch nach schwefliger Säure auf. Dann wurde noch vier Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die braune Lösung unter guter Kühlung mit dem gleichen Volumen Eiswasser versetzt. Dabei schied sich eine ziemliche Menge farbloser Kristallnadeln aus, die sich nach einiger Zeit noch vermehrten. Die Kristalle wurden abfiltriert, zur Reinigung

in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt. Der abfiltrierte und auf dem Wasserbade getrocknete Körper wurde schliefslich aus Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung verriet schon durch ihre Löslichkeit in Natronlauge und ihre Unlöslichkeit in Soda Eigenschaften des Carbostyrils. Dies wurde bestätigt durch den Schmelzpunkt 194—195°. Eine Mischprobe mit reinem Carbostyril schmolz ebenfalls bei 194°.

0,1883 g der Substanz gaben 16,2 ccm N (8°; 722 mm).

C_9H_7NO Ber.: N 9,66 %
Gef.: 9,86 %

Die Identität des Körpers mit Carbostyril ist somit bewiesen.

Das schwefelsaure Filtrat vom Carbostyril wurde mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem kohlensauren Baryt versetzt — dabei war schwacher Geruch nach Chinolin zu bemerken — und längere Zeit gekocht. Der schwefelsaure und überschüssige kohlensaure Baryt wird abfiltriert und mehrmals ausgekocht. Das prachtvoll blau fluorescierende Filtrat wird eingedampft. Das aus der eingeengten Lösung ausgeschiedene Barytsalz wurde nochmals aus Wasser umkristallisiert und so in rein weifsen Kristallen erhalten, die nunmehr beim Lösen in Wasser keine blaue Fluorescenz [1]) mehr zeigen.

0,2742 g bei 105—130° getrocknete Substanz gaben 0,1326 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_6NO_2)_2Ba$ Ber.: Ba 28,27 %
Gef.: 28,43 %

Die siedend heifse wässerige Lösung des Barytsalzes wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, solange noch eine Trübung entstand. Von schwefelsaurem Barium wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert.

Die freie Säure und eine Mischprobe mit reiner Chinaldinsäure schmolzen gleichzeitig bei 156° unter darauffolgender Zersetzung. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt gab sie roten Farbstoff und mit Eisenvitriollösung Rotfärbung.

0,2110 g im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete Substanz gaben 16,2 ccm N (13,5°; 700 mm).

$C_{10}H_7NO_2$ Ber.: N 8,09 %
Gef: 8,33 %

---

1) Der die Fluorescenz verursachende Körper reichert sich in den Mutterlaugen an, entsteht aber nur in so geringer Menge, dafs er nicht isoliert werden konnte.

Die Oxydation des Farbstoffs mit konzentrierter Schwefelsäure gibt demnach, und zwar in ziemlich glatter Weise, Carbostyril und Chinaldinsäure.

Darstellung des Farbstoffs aus Chinaldinsäure mittels Benzoësäureanhydrid.

1 g Chinaldinsäure wird mit 2,5 g Benzoësäureanhydrid im Ölbade auf 130—140° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Nach dem Erkalten wird dem Reaktionsgemisch mit Äther das überschüssige Benzoësäureanhydrid und die gebildete Benzoësäure entzogen. Der Rückstand wird mit Wasser unter Zugabe von etwas Soda angerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der rohe Farbstoff wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und schliefslich aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

Das physikalische wie chemische Verhalten des so erhaltenen Farbstoffes stimmt mit dem mittels Essigsäureanhydrid dargestellten vollkommen überein. Auch die Analyse des zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisierten und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates gab dieselben Zahlen:

1. 0,2125 g Substanz gaben 0,6247 g CO_2 und 0,0843 g H_2O
2. 0,2085 g „ „ 0,6155 g CO_2 „ 0,0844 g H_2O
3. 0,2107 g „ „ 0,6210 g CO_2 „ 0,0849 g H_2O
4. 0,2120 g „ „ 19,2 ccm N (19,5°; 720 mm).

Mit Essigsäureanhydrid dargestellt im Mittel (s. pag. 23)		1.	2.	3.
C	80,14	80,06 %	80,51 %	80,37 %
H	4,47	4,41 %	4,50 %	4,52 %
			4.	
N	9,96		9,83 %	

Zu den Analysen 3 und 4 wurde die Substanz unter Ausschlufs des Sonnenlichts umkristallisiert.

Die Identität des mittels Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid dargestellten Farbstoffs ist somit festgestellt und damit der Beweis geliefert, dafs das Säureanhydrid an der Reaktion sich nicht beteiligt.

Quantitative Bestimmung der bei der Farbstoffbildung abgespaltenen Kohlensäure.

Die Chinaldinsäure wurde wie bei der Farbstoffdarstellung mit Essigsäureanhydrid im Ölbade auf 140° erhitzt, und die entweichende Kohlensäure unter entsprechenden Vorsichtsmafsregeln in einem Kohlen-

säureabsorptionsapparat aufgefangen. Nach beendigter Gasentwicklung wurde trockene, kohlensäurefreie Luft durch den Apparat gesaugt.

Es entwickelten sich aus:

1. 0,9906 g Chinaldinsäure 0,1130 g Kohlensäure = 11,41 %
2. 1,1305 g „ 0,1273 g „ = 11,26 %
3. 1,141 g „ 0,1306 g „ = 11,48 %

(Versuch 3 wurde mit Benzoësäureanhydrid ausgeführt.)

Die Chinaldinsäure enthält 25,43 % CO_2.

Daraus geht mit genügender Genauigkeit hervor, dafs bei der Farbstoffbildung die Hälfte der in der Chinaldinsäure enthaltenen Kohlensäure abgespalten wird.

Farbstoff aus γ-Phenylchinaldinsäure und Essigsäureanhydrid.

1 g nach Koenigs[1]) dargestellter γ-Phenylchinaldinsäure wurde mit 3 gr Essigsäureanhydrid auf 165—170° erhitzt. Dabei spaltet sich ebenfalls Kohlensäure ab und tritt Farbstoffbildung ein. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen, das Essigsäureanhydrid mit Soda zersetzt. Der in feinen roten Nadeln abgeschiedene Farbstoff wurde abfiltriert, zur Entfernung einer Spur beigemengten, in Alkalien schwer löslichen Natronsalzes der γ-Phenylchinaldinsäure mit heifsem Wasser gut gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. — Ausbeute 0,8 g.

Der Körper ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform. Aus Benzol erhält man sehr kleine Prismen mit starkem Dichroismus und grünlicher Oberflächenfarbe. Die Lösungen zeigen dieselbe wunderbare Fluorescenz und grofse Lichtempfindlichkeit wie die des Mutterfarbstoffs. Die Absorptionsstreifen rücken weiter nach Rot vor. Das Maximum der Absorption liegt ungefähr bei Wellenlänge 590 und 542.

Die neue Verbindung hat die schwache Basizität mit der Mutter-substanz gemein. Von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie ebenfalls zerstört.

Bei der Analyse der zweimal aus Benzol umkristallisierten und im Vakuum getrockneten Substanz gaben:

1. 0,1845 g 0,5716 g CO_2 und 0,0790 H_2O
2. 0,2024 g 12,5 ccm N (23°; 724 mm).

$C_{31}H_{20}N_2O$	Ber.:	Gef.:
C	85,32 %	85,54 %
H	4,59 %	4,76 %
N	6,42 %	6,61 %

1) B. 19, 2429.

Chinaldinsäurechlorid.

1 g Chinaldinsäure wurde mit 5 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt. Die Chinaldinsäure geht rasch in Lösung und nach kurzer Zeit ist auch die Salzsäureentwickelung beendet. Das überschüssige Thionylchlorid wird auf dem Wasserbade gröfstenteils abdestilliert und der Rückstand ins Vakuum über Kali gestellt. Die gelblichweifse Kristallmasse wird mit trockenem Äther aufgenommen. Aus der filtrierten, stark eingedampften und gut gekühlten Lösung fällt das Chlorid in schönen farblosen Nadeln aus.

Das Chinaldinsäurechlorid ist sehr leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Ligroïn. In kaltem Wasser ist es schwer löslich und zersetzt sich beim Kochen unter Bildung eines roten Farbstoffs. Aus Ligroïn umkristallisiert schmilzt das Säurechlorid bei 97—98° ohne Gasentwickelung. H. Meyer[1]) fand den Schmelzpunkt bei 175—177° unter Zersetzung.

0,1816 g kurze Zeit im Vakuum getrocknete Substanz gaben durch direktes Fällen der salpetersauren Lösung 0,1344 AgCl.

$C_{10}H_6NOCl$ Ber.: Cl 18,54 %
Gef.: 18,30 %

Farbstoff aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin.

0,5 g Chinaldinsäurechlorid wurden in Benzol gelöst und zu 0,65 g ebenfalls in Benzol gelöstem Chinolin (2 Moleküle auf 1 Molekül Säurechlorid) gegeben. Es tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Farbstoffbildung ein. Zur Vollendung der Reaktion wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt und hierauf das Benzol gröfstenteils abdestilliert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen rotbraunen Nadeln werden abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Die so erhaltene Kristallmasse enthält viel salzsaures Chinolin neben etwas Chinaldinsäure. Sie wurde daher zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und schliefslich wieder mit Wasser gewaschen. Der zurückbleibende Farbstoff wurde auf dem Wasserbade getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Der so gewonnene Farbstoff scheint seinem Aussehen und seinem ganzen Verhalten nach identisch zu sein mit dem aus Chinaldinsäure und Essigsäureanhydrid dargestellten. Die stark verdünnte, benzolische Lösung zeigt im Spektralapparat die beiden charakteristischen Absorptions-

[1]) M. 25, 1199.

streifen an derselben Stelle, wie der Farbstoff aus Chinaldinsäure und Essigsäureanhydrid, und ist dadurch deren Identität aufser Zweifel gesetzt.

Versuch zur Darstellung von α-α-Bichinolylketon.

Da in dem Farbstoff anfangs das α-α-Bichinolylketon vermutet wurde, wurde versucht, durch trockene Destillation von chinaldinsaurem Calcium zu demselben zu gelangen.

5 g bei 130—140° getrocknetes chinaldinsaures Calcium wurden in zehn Portionen in weiten Reagensröhren der trockenen Destillation unterworfen. Es sublimieren rotbraun gefärbte Dämpfe, die sich im oberen Teile des Reagensrohres kristallinisch absetzen. Das kristallinische Sublimat wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht; aus der mit Tierkohle behandelten und eingeengten Lösung kristallisieren glänzende weifse Blättchen. Die Ausbeute betrug nach nochmaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol 0,8 g.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heifsem ziemlich löslich, in Wasser vollständig unlöslich, bildet mit konzentrierten Säuren Salze, die jedoch auf Zusatz von viel Wasser dissociieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°. Alle diese Eigenschaften, einschliefslich des Schmelzpunktes, weisen auf α-α-Bichinolyl hin.

Eine Mischprobe mit reinem, nach O. Fischer[1]) durch Destillation von o-Chinolinsulfosäure dargestelltem α-α-Bichinolyl schmilzt ebenfalls bei 191—192°.

0,1785 g Substanz gaben 0,5536 g CO_2 und 0,0782 H_2O
0,2032 g „ „ 19,7 ccm N (12°; 727 mm).

$C_{18}H_{12}N_2$	Ber.:	Gef.:
	C 84,38 %	84,58 %
	H 4,69 %	4,87 %
	N 10,94 %	11,01 %

1) B. 17, 1899.

Anhang.

Nitrierung der Chinaldinsäure.

4 g Chinaldinsäure wurden nach dem Verfahren von Koenigs[1]) zur Nitrierung der Cinchoninsäure mit einem Gemisch von 5,6 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 6,4 ccm rauchender Salpetersäure zwei Stunden auf 60—70° erwärmt. Die gelbe Lösung wurde in viel Wasser gegossen. Dabei scheidet sich ein gelblich-weifser Körper aus. Um das Filtrieren zu erleichtern, wurde Soda bis zur klaren Lösung zugegeben und dann mit verdünnter Schwefelsäure heifs gefällt. Nach dem Erkalten wurde die Verbindung abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 4,5 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 174—175° unter Zersetzung.

Die Analyse der dreimal aus Wasser umkristallisierten und auf dem Wasserbade getrockneten Substanz gab folgende Werte:

1. 0,1789 g gaben 0,3648 g CO_2 und 0,0467 g H_2O.
2. 0,1801 g gaben 20,7 ccm N (10,5°, 723 mm).

$C_{10}H_6N_2O_4$	Ber.:	Gef.:
C	55,56 %	55,61 %
H	2,78 %	2,90 %
N	12,92 %	13,06 %

Die Nitrierung ergab demnach Mononitrochinaldinsäure. Zur Bestimmung der Stellung der Nitrogruppe wurde die Säure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das entsprechende Nitrochinolin übergeführt.

1) B. 32, 717.

0,5 g der Nitrosäure wurden im Ölbade auf ca. 210° erhitzt, bis die Schmelze wieder in ruhigen Flufs kam. Der Rückstand, ein dunkles Öl, das beim Erkalten erstarrte, wurde mit Wasserdampf behandelt. Im Destillat befanden sich feine weifse Nädelchen, die sich auf Zusatz von Natronlauge noch vermehrten. Dieselben wurden ausgeäthert, der Äther mit Ätzkali getrocknet, abgedampft, und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Nitrochinolins lag bei 69°.

Im Destillationsrückstand fiel auf Zusatz von Natronlauge ebenfalls ein weifser Niederschlag aus, der abfiltriert wurde und aus Wasser umkristallisiert bei 89° schmolz.

Die Nitrochinaldinsäure ist darnach nicht einheitlich, scheint vielmehr ein Gemisch von 5- und 8-Nitrochinaldinsäure zu sein. Die

Trennung der beiden Säuren

gelingt leicht mittels der Bariumsalze.

4 g obiger Nitrosäure wurden mit der doppelten Menge berechneten kohlensauren Baryts und viel Wasser vier Stunden gekocht. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten beim Erkalten 2,2 g Ba-salz (A) in langen Nadeln. Beinahe vollständiges Eindampfen ergab 2,4 g Bariumsalz (B). Die Salze wurden, jedes für sich, nochmals aus Wasser umkristallisiert.

Die Bariumsalze wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und vom schwefelsauren Baryt heifs abfiltriert. Aus dem Filtrat fallen beim Erkalten die freien Säuren aus, die noch zweimal aus Wasser umkristallisiert wurden.

Die Ausbeute von Säure A betrug 1,0 g, von B 0,9 g.

Schmelzpunkt der Säure A 203° } unter Zersetzung.
„ „ „ B gegen 177° }

Von beiden Säuren wurden die Silbersalze durch Fällen ihrer heifsen wässerigen Lösungen mit Silbernitrat dargestellt und deren Silbergehalt bestimmt:

1. 0,2280 g der Säure A gaben 0,0753 g Ag.

$C_{10}H_5N_2O_4Ag$ Ber.: Ag 33,23 %
Gef.: 33,03 %

2. 0,1946 g der Säure B gaben 0,0645 g Ag.

$C_{10}H_5N_2O_4Ag$ Ber.: Ag 33,23 %
Gef.: 33,15 %

Die Säuren wurden zwecks Kohlensäureabspaltung im Ölbad auf je 20° über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis die Schmelze wieder in ruhigen Flufs kam. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei Nitrochinolin der Säure A leicht, das von Säure B schwer überging. Die Destillate wurden nach dem Versetzen mit Ätznatron ausgeäthert, der Äther mit Ätzkali getrocknet, verdampft und der Rückstand aus Ligroïn umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt von A lag bei 71° übereinstimmend mit 5-Nitrochinolin
„ „ „ B „ „ 89° „ „ 8 „

Die Nitrochinoline wurden in die Platinsalze verwandelt und deren Platingehalt bestimmt. Es gaben:

1. 0,1671 g Platinsalz A 0,0429 g Pt.
2. 0,1846 g „ B 0,0473 g Pt.

$(C_9H_6N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$ Ber.: Pt 25,71 %

	A	B
Gef.:	25,67 %	25,63 %

Es entstehen also bei der Nitrierung von Chinaldinsäure nach obigem Verfahren 5-Nitrochinaldinsäure vom Schmelzpunkt 203° und 8-Nitrochinaldinsäure vom Schmelzpunkt 177°.

Die 5-Nitrochinaldinsäure gibt mit Essigsäureanhydrid erhitzt Blaufärbung, die 8-Nitrochinaldinsäure dagegen nicht; dementsprechend gibt auch nur 5-Nitrochinolin, dagegen nicht 8-Nitrochinolin mit Chinaldinsäurechlorid Farbstoffbildung.

Die Nitrogruppe in o-Stellung scheint der Addition von Säurechloriden dasselbe Hindernis entgegenzusetzen wie der Anlagerung der analogen Halogenalkyle. O-substituierte Chinoline geben nach H. Decker[1]) keine Jodmethylate.

1) B. 24, 1984; 33, 2275.

Curriculum vitae.

Verfasser vorliegender Arbeit wurde geboren den 10. Januar 1877 zu Bodnegg, Oberamts Ravensburg in Württemberg, als Sohn des Landwirtes Chrysostomus Ibele. Er besuchte das Kgl. Württembergische Gymnasium zu Rottweil a. N. und widmete sich nach dortselbst im Herbst 1897 bestandener Reifeprüfung an der Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München zunächst allgemein philosophischen Studien, um sich im Herbst 1899 der Chemie zuzuwenden. Nach Bestehen des Verbandsexamens Ostern 1902 und der Ergänzungsprüfung Pfingsten 1903 begann er unter Leitung des Herrn Dr. E. Besthorn vorliegende Arbeit.